

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-52686

|                        |      |           |         |      |                  |
|------------------------|------|-----------|---------|------|------------------|
| ⑤Int. Cl. <sup>2</sup> | 識別記号 | ⑥日本分類     | 庁内整理番号  | ④公開  | 昭和54年(1979)4月25日 |
| C 09 K 3/00 //         |      | 13(9) B 0 | 7229-4H |      |                  |
| A 62 C 3/00            |      | 48 D 01   | 6508-2E | 発明の数 | 1                |
| D 06 M 11/00           |      | 39 D 2    | 7199-4L | 審査請求 | 未請求              |
| D 21 H 3/00            |      | 95 A 02   | 7107-4L |      |                  |

(全 3 頁)

⑭タングステン化合物の膠質液

⑯発明者 中江武次

大津市園山一丁目1番1号 東  
レ株式会社滋賀事業場内

⑰特 願 昭52-119217

⑱出 願 昭52(1977)10月4日

⑲出 願 人 東レ株式会社

⑳発明者 大島桂典

東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

明 細 書

1. 発明の名称 タングステン化合物の膠質液

2. 特許請求の範囲

(I) タングステン化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属イオンもしくはアンモニウムイオンを含有し、 $WO_3 : SiO_2 : M_2O$  ( $M$ はアルカリ金属もしくはアンモニウムである)のモル比率が4~15:2~5:1である膠質液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化タングステンの膠質液に関するものである。

タングステン化合物は、織物の防火剤、媒染剤などとして利用されているが、その利用のされ方は他の金属化合物と比較するとかなり少ない。因に、地殻中に占めるタングステンの存在比率は、スズや亜鉛よりも高く銅に次ぐ高率であるから、タングステン化合物の利用範囲の拡大は大いに望まれるところである。本発明者らは、従来知られていないタングステン化合物の高濃度で安定な膠質液を得ることによつて、繊維や紙の処理剤など

種々の用途にその利用範囲を拡大せしめるべく鋭意研究した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、タングステン化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属イオンもしくはアンモニウムイオンを含有し、 $WO_3 : SiO_2 : M_2O$  ( $M$ はアルカリ金属もしくはアンモニウムである)のモル比率が4~15:2~5:1である膠質液である。

本発明の膠質液においてタングステン化合物およびケイ素化合物は、必ずしもその全てが $WO_3$ および $SiO_2$ として存在している必要はない。部分的にタングステン酸、ケイ酸あるいはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩などであつてもよい。従つて上記のモル比率は各成分を $WO_3$ 、 $SiO_2$ 、および $M_2O$ に換算した場合の比率である。このモル比率は膠質液の安定性の面から、4~15:2~5:1であることが必要であり、特に6~12:2~4:1の範囲が好ましい。この範囲をはずれると、ゼリー状になつたりしやすく、特に高濃度の膠質液を長期間高温で保存することがで

きない。

本発明の膠質液は、タングステン酸アルカリもしくはタングステン酸アンモニウムの水溶液から陽イオン交換法によりアルカリ金属もしくはアンモニウムを実質的に除去したものと、ケイ酸アルカリもしくはケイ酸アンモニウムまたはケイ酸アルカリもしくはケイ酸アンモニウム形成能を有する物質とを、前記のモル比率となるよう混合することによつて製造される。

ここにアルカリ金属としては、ナトリウムおよびカリウムが有効であり、特にナトリウムが好ましい。

上述のように、陽イオン交換したタングステン酸塩水溶液中に、ケイ酸塩の特定量を添加することによつてはじめて、高濃度まで濃縮しても安定な膠質液が得られる。前記製造法において、タングステン酸塩を酸型の陽イオン交換樹脂で処理した後、タングステン酸以外の陰イオンを除去する目的で、陰イオン交換樹脂で処理してもよい。この方法は、特に原料として使用するタングステ

特開昭54-52686(2)

ン酸塩の純度が悪い場合に好ましい結果を与える。

本発明の膠質液を製造する他の方法として、最初から水溶性のタングステン酸塩と水溶性のケイ酸塩とを混合し、この混合物についてイオン交換処理をした後に必要量の水酸化アルカリもしくは水酸化アンモニウムを添加して、各成分のモル比率を前述の範囲にするという方法もあるが、この方法はイオン交換時に沈殿が生じたり、セリ化したりしやすく好ましい方法ではない。しかしながら、この方法によつても膠質液中の $WO_3$ が比較的少なく $SiO_2$ が多い場合には、容易に安定な膠質液が得られる。この膠質液は、シリカゾル中にわずかのタングステン酸が含まれているというべきものであるから、本発明の目的には必ずしも適合しないが、特異な性状を有するゾルとしてその利用が期待できる。

本発明においては、膠質液の性質を大きくそとなわない範囲であれば、他の金属酸化物、有機希酸等が含まれてもよいことは言うまでもない。

本発明のゾルの特長の一つは強酸性で安定なこ

とである。すなわち、シリカゾルの場合は安定化のためにアルミン酸塩のような特殊なものを用いないかぎり弱アルカリ性でのみ安定であるし、アルミン酸塩を用いた場合でもその安定pH領域が弱アルカリ性から弱酸性まで拡張されるにすぎない。ところが本発明のゾルは内容的にはいわばタングステン酸のゾルを得るためにケイ酸塩をゾルの安定剤として用いているにもかかわらず、強酸性でのみ安定なのである。水酸化アルミニウムや水酸化ジルコニウム（ないしは水酸化ジルコニル）のゾルのようにゾルの安定化のためにハロゲンや酢酸のような酸性物質を加えたものと異なり、本発明のゾルはゾル安定化のために強アルカリ性であるケイ酸アルカリやケイ酸アンモニウムを用いているにもかかわらず、強酸性を呈し、しかもその状態で安定化するという特異な性状を呈する。

本発明によるゾルは、繊維や紙の処理剤、新規触媒原料、不燃性の塗料用材料などとして多くの分野で有効である。特に興味深いものとして、繊維の処理剤に用いた場合に、ゾルとして紡織性の

向上効果や繊維の剛性の向上効果を発現させると同時にタングステン化合物として防火性や媒染性を向上させるという同時に多面的改良を行なえる例がある。その他セラミックス原料としてあるいは原料の結合剤などとして利用できる。

#### 実施例1

直径40mm、長さ700mmのカラムにH型に再生された強酸性陽イオン交換樹脂ダイイオンSK-1B（三菱化成工業製）を400cc充填し、ついでカラムの上部から2.8gのタングステン酸ナトリウム水溶液を10cc/分の速度で通したところ、pH0.9のタングステン酸の水溶液に相当するものを得た。このものに、3号水ガラス(3.1 $SiO_2$ ・ $Na_2O$ )の3g水溶液をモル比率で $WO_3$ ： $SiO_2$ ： $Na_2O$  = 6：3.1：1になるまで添加した。この状態でpH2.2の強酸性であり、無色透明であつた。このものを95℃で加熱したところ淡青色透明なゾルになり、それ以後変化しなかつた。このものを固形成分含量が10%になるまで濃縮したところ、pHは1.1となつたが外観的にも実質的

変化がなく、95℃の恒温中に約2か月以上放置してもゼリー化することなく沈殿も生じなかつた。  
比較例1

実施例1において、3gの3号水ガラスを添加割合を $WO_3 : SiO_2 : Na_2O = 2 : 31 : 1$ にする以外すべて実施例1と同じにした。この状態ではpHは7.4で無色透明であつた。このものを95℃に加熱したところ、淡青色透明になつたものの30分以内にゼリー化してしまつた。また室温で放置したのも1日後に無色透明なままゼリー化してしまつた。

#### 比較例2

実施例1において、3gの3号水ガラスの添加割合を $WO_3 : SiO_2 : Na_2O = 20 : 31 : 1$ にする以外すべて実施例1と同じにした。この状態ではpH1.2で無色透明であつた。このものを95℃に加熱したところ淡青色透明になり安定なゾルとなつたかに見えたが、一日後に少しく沈殿し、安定なものとは云えないことが判明した。

#### 実施例2

特開昭54-52686(3)

実施例1と同様にしてイオン交換した液に、3gの3号水ガラスと2gの水酸化ナトリウムを同時に加え、 $WO_3 : SiO_2 : Na_2O = 7.5 : 2.5 : 1$ になるようにした。この状態ではpHは1.8と強酸性を呈し無色透明であつた。このものを95℃に加熱したところ無色透明から淡青色透明なゾルになり、4日間95℃で保持しても安定であつた。そこでこれと同じ方法で得たすべてのゾルを混合し、このものを固形成分含量が30%になるまで濃縮した。その結果pHは約1とさらに強酸性となり、色調は若干濃くなつた感じを受けたが、沈殿も起こさずゼリー化も起きなかつた。しかもこのものは約1.5か月以上95℃の恒温槽中に放置しても沈殿を生じることなく、ゼリー化も認められなかつた。

特許出願人 東レ株式会社